

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
27 janvier 2005 (27.01.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/007743 A2**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08L 63/10 (74) Mandataire : LEHU, Jean; Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2004/050333 (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Date de dépôt international : 15 juillet 2004 (15.07.2004)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 03 50334 16 juillet 2003 (16.07.2003) FR (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR). CERAM FIXE [FR/FR]; 71-73, rue Henri Martin, B.P. 0647, F-37206 Tours Cedex 3 (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GRECH, Eric [FR/FR]; 9, rue Félix Nadar, F-37100 Tours (FR). BESNARD, Olivier [FR/FR]; 89, rue de Beigneux, F-37250 Veigne (FR). LEBRET, Bruno [FR/FR]; 12, rue du Castel, F-37300 Joue-les-Tours (FR). PENNARD, Jacky [FR/FR]; 12, chemin des Esnault, F-37270 Veretz (FR). PENNARD, Franck [FR/FR]; 96, rue de Sardelle, F-37250 Veigne (FR).
- Publiée :  
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION BASED ON AN EPOXYVINYLESTER RESIN AND A URETHANE ACRYLATE RESIN AND USE THEREOF FOR MAKING DENTAL PROSTHESIS PREFORMS AND/OR MODELS

(54) Titre : COMPOSITION PHOTOPOLYMERISABLE A BASE D'UNE RESINE EPOXYVINYLESTER ET D'UNE RESINE URETHANE ACRYLATE ET UTILISATION DE LADITE COMPOSITION POUR REALISER DES PREFORMES ET/OU DES MAQUETTES DE PROTHESES DENTAIRES

(57) Abstract: The invention concerns a photopolymerizable composition comprising: at least one epoxyvinylester resin, at least one urethane acrylate resin, at least one organic silicon-free particulate filler having an average particle size less than 10 µm and a specific surface more than 10 m<sup>2</sup>/g, at least one photoinitiator. Said composition is in particular useful for making dental prosthesis preforms and models.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à une composition photopolymérisable comprenant : au moins une résine époxyvinylester ; au moins une résine uréthane acrylate ; au moins une charge particulaire organique non siliconée présentant une taille moyenne de particules inférieure à 10 µm et une surface spécifique supérieure à 10 m<sup>2</sup>/g ; au moins un photoinitiateur. Cette composition trouve notamment son application dans la fabrication de préformes et de maquettes de prothèse dentaire.

WO 2005/007743 A2

**COMPOSITION PHOTOPOLYMERISABLE A BASE D'UNE RESINE  
EPOXYVINYLESTER ET D'UNE RESINE URETHANE ACRYLATE ET  
UTILISATION DE LADITE COMPOSITION POUR REALISER DES  
PREFORMES ET/OU DES MAQUETTES DE PROTHESES DENTAIRES**

5

**DESCRIPTION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention se rapporte à des compositions photopolymérisables à base de résines.

10 Ces compositions sont spécialement destinées au domaine dentaire, en particulier pour réaliser des préformes et/ou des maquettes de prothèse dentaire, et encore plus particulièrement des maquettes de prothèse dentaire adjointe amovible.

15 Une prothèse dentaire adjointe est un dispositif destiné à remplacer une ou plusieurs dents et leurs tissus de soutien (os et gencive) qui se seraient résorbés, ou plus simplement à reconstituer une dent fortement délabrée. Suivant que la prothèse  
20 dentaire peut ou non être mise en place et ôtée par le patient, elle est qualifiée d'amovible ou d'inamovible. Ces prothèses peuvent être réalisées en métaux, en résines synthétiques ou en céramiques.

25 **ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

Généralement, la réalisation d'une prothèse dentaire, lorsqu'il s'agit d'une prothèse dentaire amovible métallique comprend les étapes suivantes :

- une étape de prise d'empreinte, effectuée  
30 en appliquant sur la partie buccale à pourvoir d'une prothèse, un matériau à prise rapide (tels que des

alginates, un élastomère, un hydrocolloïde) de manière à obtenir une reproduction en relief (dite reproduction négative) de ladite partie buccale ;

- une étape de réalisation d'un modèle en  
5 un matériau, par exemple du plâtre ou une résine polyuréthane (ledit modèle étant désigné couramment par la terminologie « maître modèle »), consistant à couler ledit matériau dans l'empreinte précédemment préparée ;
- une nouvelle étape de prise d'empreinte  
10 en gélatine ou en silicone par contre-moulage du précédent modèle;
- une étape de réalisation d'un modèle en revêtement, par coulée de revêtement dans l'empreinte en gélatine ou en silicone ;
- 15 - une étape de réalisation d'une maquette en cire sur le modèle en revêtement ;
- une étape de positionnement de l'ensemble constitué de la maquette et du modèle dans un cylindre suivi d'une mise en revêtement dudit ensemble, de  
20 manière à obtenir un moule en revêtement ;
- une étape de calcination de la cire dans un four ;
- une étape de coulée d'un métal ou alliage métallique en fusion dans les parties du moule en  
25 revêtement laissées vacantes par la calcination de la maquette en cire ;
- une étape de destruction du moule en revêtement, après solidification par refroidissement du métal ou alliage, de façon à libérer la prothèse et  
30 désinsérer le modèle en revêtement de celle-ci.

Comme il ressort clairement de ce paragraphe, la réalisation d'une prothèse dentaire, dans la mesure où elle comprend un grand nombre d'étapes, se révèle très coûteuse et très longue.

5 Des recherches ont ainsi porté sur l'élaboration de nouveaux matériaux ou nouvelles compositions qui permettraient de faciliter la réalisation des prothèses dentaires, notamment en permettant de diminuer le nombre d'étapes nécessaires à  
10 l'obtention de ces prothèses.

En particulier, des compositions photopolymérisables, dans le domaine dentaire ont déjà été utilisées comme substances destinées à participer à  
15 l'élaboration de prothèses dentaires.

Ainsi, dans la demande de brevet EP 0879257 [1], il est décrit une composition polymérisable comprenant une résine époxydique cycloaliphatique, une charge minérale ainsi qu'un initiateur de  
20 polymérisation. Toutefois, cette composition a pour inconvénient de présenter un retrait important lors de la polymérisation, ce qui la rend peu fiable pour la réalisation de maquettes à dimensions appropriées. Du fait de la présence d'une charge minérale, cette  
25 composition est également difficilement malléable et ne peut être calcinée complètement. Par conséquent, elle ne peut être substituée, comme cela est le cas de la cire, par un alliage coulé ou injecté.

Dans le brevet US 3,709,866 [2], il est  
30 décrit également une composition photopolymérisable comprenant une résine aromatique diméthacrylate ou

éventuellement un adduit d'un diisocyanate sur une telle résine, une charge vitreuse à base de silicium ainsi qu'un photoinitiateur. Cette composition présente l'inconvénient d'être difficilement modelable, en  
5 raison notamment de la présence de la charge vitreuse et ne peut être calcinée totalement.

Les compositions décrites dans l'art antérieur présentent ainsi toutes un ou plusieurs des inconvénients suivants :

10 - elles présentent, après photopolymérisation, un retrait supérieur à 1%, ce qui les rend peu fiables pour les réalisations de maquettes à dimensions appropriées ;

15 - elles conduisent à des taux de calcination faibles, du fait notamment de la présence de charges minérales ;

- elles ne se prêtent pas facilement au modelage ;

20 - elles n'ont pas de mémoire de forme, qui permettrait d'obtenir une maquette fidèle, après désinsertion de cette maquette de son modèle ;

- elles n'offrent pas une élasticité suffisante pour réaliser une maquette, qui puisse être désinsérée de son modèle sans altération de forme.

## 25 EXPOSÉ DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est de proposer de nouvelles compositions ne présentant pas les inconvénients précités, et présentant plus particulièrement un retrait inférieur à 1% après  
30 photopolymérisation, des propriétés mécaniques intéressantes telles qu'une contrainte à la rupture

allant de 10 à 100 Mpa et un allongement à la rupture pouvant être d'environ 5%, un taux de calcination de 100%.

5 Le but précité est atteint, conformément à l'invention par une composition photopolymérisable comprenant :

- au moins une résine époxyvinylester;
- au moins une résine uréthane acrylate ;
- 10 - au moins une charge particulaire organique non siliconée présentant une taille moyenne de particules inférieure à 10  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique supérieure à 10  $\text{m}^2/\text{g}$  ; et
- au moins un photoinitiateur.

15

De l'association des éléments entrant dans la composition susmentionnée, il résulte une composition se présentant sous forme d'une pâte présentant les caractéristiques suivantes :

- 20 - une diminution du retrait à la polymérisation, par rapport à des compositions de l'art antérieur, ceci grâce notamment à l'association dans la composition de l'invention d'au moins une résine époxyvinylester et d'au moins une résine uréthane
- 25 acrylate ;

- une rigidité importante, permettant d'obtenir des contraintes à la rupture de 10 à 100 Mpa ;

- une élasticité suffisante pour conférer à
- 30 la composition les propriétés finales recherchées, à

savoir un allongement à la rupture pouvant être d'environ 5% ;

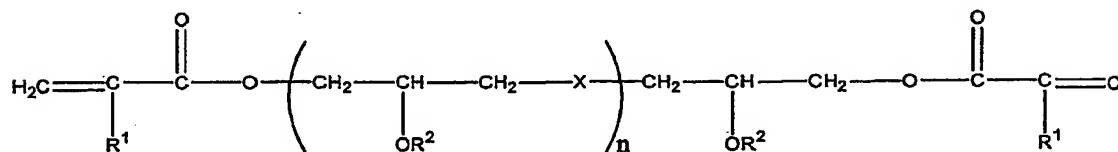
- une faculté de mise en forme aisée en raison notamment de la présence d'une charge organique
- 5 présentant les caractéristiques particulières susmentionnées.

Comme mentionné ci-dessus, la composition de l'invention comprend au moins une résine

10 époxyvinylester.

Selon l'invention, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, par résine époxyvinylester, une résine résultant de l'addition d'un acide acrylique ou méthacrylique sur une résine époxydique.

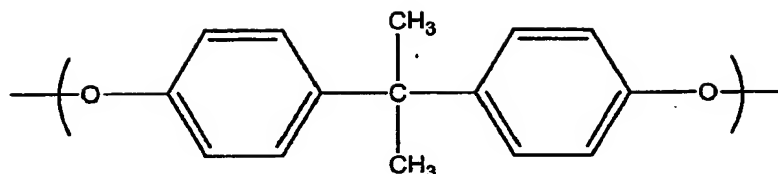
15 Selon l'invention, des résines époxyvinylesters avantageuses peuvent répondre à la formule générale suivante :



20 dans laquelle :

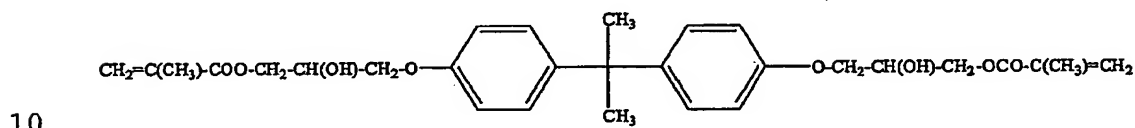
- R<sup>1</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
  - R<sup>2</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone ;
  - X représente un motif bisphénolique A ;
  - n est un entier allant de 1 à 10.
- 25

Le motif bisphénolique A susmentionné correspond à un motif de formule :

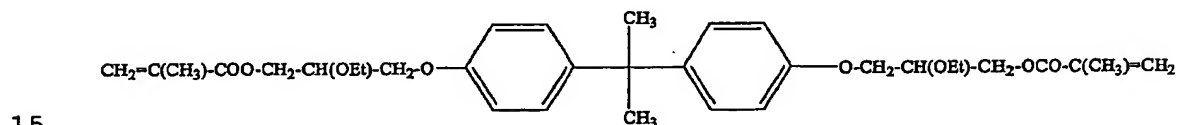


Des résines époxyvinylesters  
 5 particulièrement avantageuses dans le cadre de cette invention sont :

- le bis-GMA ou [2,2-bis(4-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropoxy)phényl)propane] répondant à la formule suivante :



- le bisphénol diméthacrylate éthoxylé, répondant à la formule suivante :



avec Et représentant un groupe éthyle.

20 Les résines de cette invention peuvent être disponibles commercialement chez les fournisseurs Cray-Valley, UCB, Sigma-Aldrich.

Les résines époxyvinylesters de la présente invention peuvent également être préparées aisément  
 25 comme cela est mentionné ci-dessus par réaction d'une



résine époxydique avec un acide acrylique ou méthacrylique, suivie éventuellement d'une réaction d'alkylation des fonctions -OH présentes.

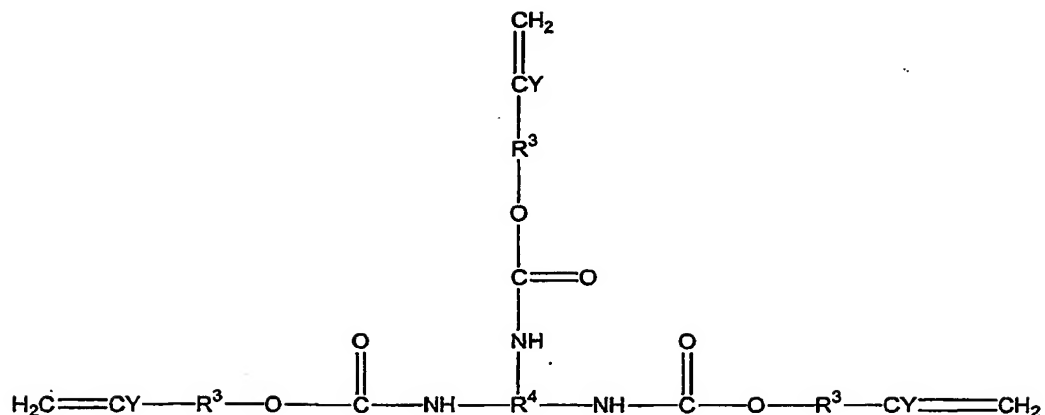
De préférence, les résines époxyvinylesters  
5 sont présentes dans la composition à une teneur allant de 18 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

La présence d'au moins une résine époxyvinylester dans la composition contribue à  
10 conférer à celle-ci une diminution du rétrécissement à la polymérisation, une diminution d'absorption d'eau.

Comme mentionné ci-dessus, la composition de l'invention comprend également au moins une résine  
15 uréthane acrylate.

Les résines uréthanes acrylates sont des résines résultant de la réaction d'un composé isocyanate (par exemple, un composé diisocyanate ou triisocyanate) sur un groupe -OH d'un monomère acrylate  
20 ou méthacrylate.

Des résines uréthanes acrylates avantageuses de l'invention peuvent être représentées par la formule générale suivante :



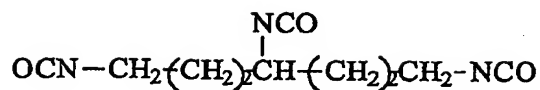
dans laquelle :

- 5                   - R<sup>3</sup> représente un groupe de formule  
                   -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-CO- avec n étant un entier  
                   égal à 1 ou 2 ;
- Y représente H ou -CH<sub>3</sub> ;
- R<sup>4</sup> représente un groupe alkylène
- 10               comportant de 1 à 10 atomes de carbone.

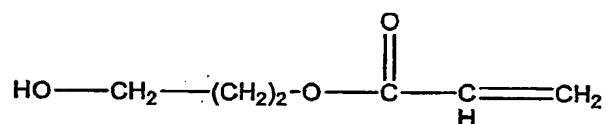
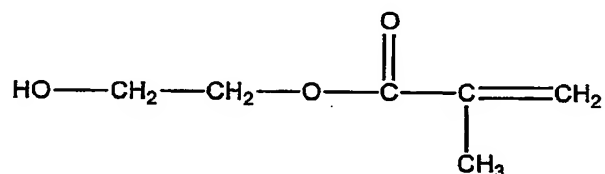
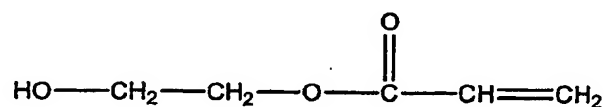
Des résines uréthanes acrylates  
 particulièrement avantageuses dans le cadre de  
 l'invention peuvent être des résines commercialisées,  
 telles que celles disponibles chez Cray-Valley, sous  
 15 les appellations CN945A60 et CN934.

Ces résines peuvent être préparées,  
 également, comme cela est mentionné par réaction d'un  
 composé isocyanate avec un groupe -OH d'un monomère  
 20 acrylate ou méthacrylate.

Un composé isocyanate adéquat peut être le  
 composé répondant à la formule ci-dessous :



Des monomères acrylates ou méthacrylates  
adéquats peuvent être choisis, par exemple, parmi ceux  
5 de formule :



De préférence, les résines uréthanes  
acrylates sont présentes dans la composition à une  
10 teneur allant de 1 à 50% en poids par rapport au poids  
total de la composition.

La présence d'au moins une résine uréthane  
acrylate dans la composition contribue à conférer à  
celle-ci une importante rigidité de même qu'une  
15 importante viscosité, ainsi qu'une faible absorption  
d'eau.

La composition de l'invention comprend également une charge organique particulaire non siliconée.

On précise que, dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par charge organique particulaire non siliconée une charge comprenant exclusivement des composés organiques, à savoir des composés à base de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'azote, d'oxygène et de fluor, mais dépourvue de silicium, ladite charge étant sous forme de particules solides. Cette charge doit présenter des caractéristiques spécifiques conférant à la composition une grande malléabilité, une certaine élasticité et une rigidité pour son propre poids, une amélioration de la stabilité de la composition ainsi qu'une diminution de l'aspect collant des résines susmentionnées.

Pour cela, la charge organique non siliconée particulaire de l'invention présente une taille moyenne de particules (c'est-à-dire un diamètre moyen) inférieure 10  $\mu\text{m}$ , de préférence de 2 à 7  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique supérieure à 10  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence de 15 à 25  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Cette charge est, de préférence, non réactive, c'est-à-dire qu'elle ne comporte pas de groupes susceptibles de polymériser lors de la photopolymérisation de la composition.

Avantageusement, cette charge peut être choisie parmi les polymères particuliers du groupe constitué par des polyamides, des polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), des

polyoléfinés éventuellement fluorés tels que le polytétrafluorure d'éthylène (PTFE), des polysaccharides, tels que de l'amidon.

Il est entendu que les polymères  
5 susmentionnés sont sous forme de poudre présentant les caractéristiques susmentionnées.

Un polyamide particulièrement avantageux est un polyamide fourni par Atofina sous la dénomination Orgasol 2001 UD NAT2, ce polyamide  
10 présentant une taille moyenne de particules de 5  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique d'environ 20  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ce polyamide présente en particulier d'excellentes propriétés mécaniques, comme une contrainte à la rupture de 48 Mpa et un allongement à la rupture de 5%.

Un PMMA pouvant être utilisé très  
15 avantageusement dans le cadre de cette invention peut être celui fourni par Atoglas, UCB, qui présente une taille moyenne de particules allant de 5 à 10  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique de 12  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ce PMMA présente en  
20 particulier une contrainte à la rupture de 62 Mpa et un allongement à la rupture de 2,5%.

Un PTFE pouvant être utilisé très  
avantageusement dans le cadre de cette invention est celui fourni par Goodfellow, qui présente une taille  
25 moyenne de particules allant de 2 à 4  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique de 35  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ce PTFE présente en particulier une contrainte à la rupture de 35 Mpa et un allongement à la rupture supérieure à 100%.

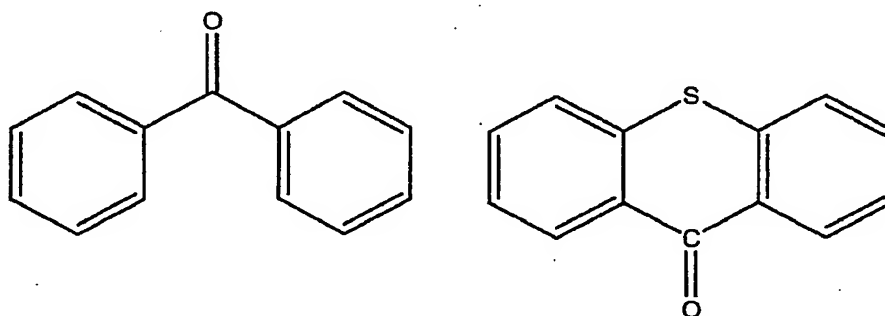
Des polysaccharides pouvant être utilisés  
30 avantageusement sont l'amidon soluble fourni par VWR.

De préférence, la charge particulaire non siliconée de la composition est présente dans la composition à une teneur allant de 10 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

5

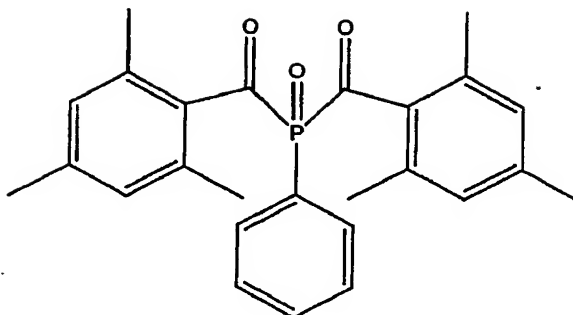
La composition selon l'invention comprend également un ou plusieurs photoinitiateurs, lesdits photoinitiateurs étant des espèces, dont la photolyse libère des espèces réactives. En l'occurrence dans le cadre de cette invention, ces photoinitiateurs sont aptes, après photolyse, à libérer des radicaux libres.

Des photoinitiateurs conformes à la présente invention peuvent être des cétones aromatiques, telle la benzophénone, la thioxanthone de formules représentées ci-dessous :



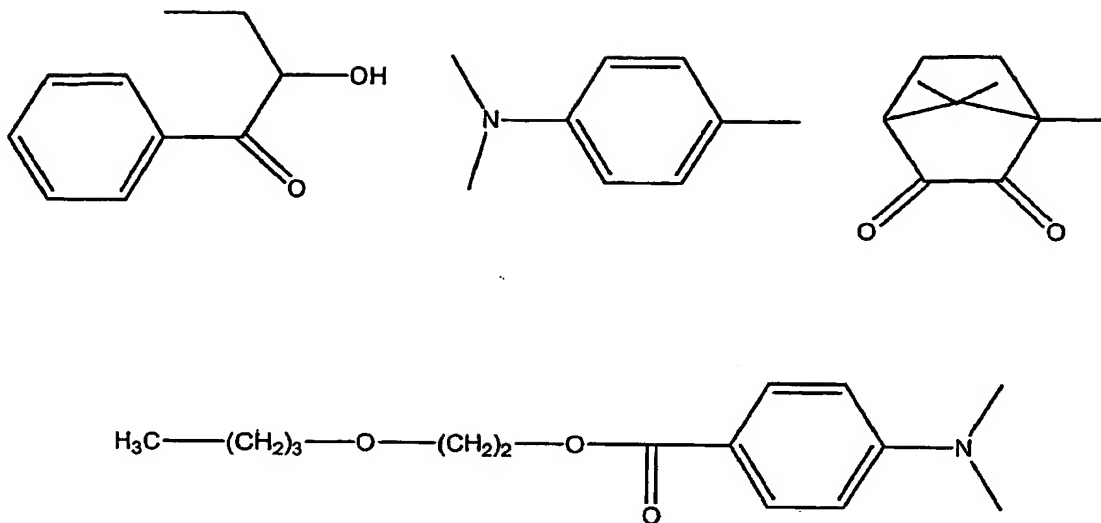
Des photoinitiateurs particulièrement efficaces dans le cadre de cette invention peuvent être également des initiateurs de type bis-acyl phosphine oxide (dit de type BAPO), telle que le photoinitiateur Irgacure 819 commercialisé par la société CIBA représenté par la formule suivante :

25



Ce photoinitiateur présente l'avantage de se décomposer, sous l'action d'une lumière UV, en quatre radicaux libres pouvant chacun initier la réticulation de la composition de l'invention et permet d'accélérer grandement la vitesse de polymérisation par rapport à des photoamorceurs classiques, ne se dégradant qu'en 1 ou 2 radicaux libres sous l'action de la lumière UV.

D'autres photoinitiateurs particulièrement efficaces sont également ceux répondant aux formules représentées ci-dessous :



De préférence, le photoinitiateur est  
présent dans la composition à une teneur allant de 0,1  
5 à 2% en poids par rapport au poids total de la  
composition.

Avantageusement, la composition selon  
l'invention peut comprendre, en outre, un composé  
10 élastomère ou une composition élastomérique, telle que  
celle commercialisée par Ugine Dentaire sous la  
dénomination Plastiform®.

On précise que, dans ce qui précède et ce  
qui suit, on entend par composé élastomère ou  
15 composition élastomérique un composé ou une composition  
polymérique présentant une température de transition  
vitreuse comprise entre 20 et 70°C.

Parmi les composés élastomères susceptibles  
d'entrer avantageusement dans la composition de  
20 l'invention, on peut citer les copolymères  
(éthylène/acétate de vinyle), les copolymères  
(hexafluoropropylène/fluorure de vinylidène).



Avantageusement, le composé élastomère et/ou la composition élastomérique est (sont) présent(s), dans la composition, à une teneur allant de 20 à 60% en poids par rapport au poids total de la composition.

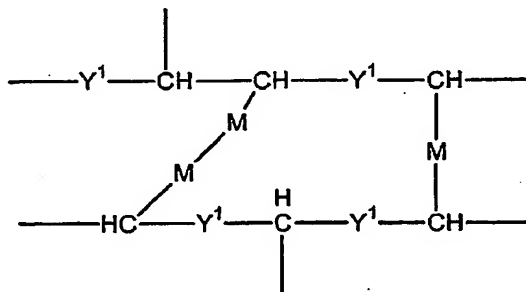
La présence d'un élastomère dans la composition contribue à améliorer sa résistance sous l'effet de son poids, c'est-à-dire la capacité pour cette composition à conserver sa forme après une

10 déformation.

Avantageusement, de manière à avoir une composition présentant des propriétés mécaniques encore améliorées, la composition de l'invention peut comprendre également au moins une résine polyester, de préférence réticulée.

Selon l'invention, on entend par résine polyester une résine résultant de la réaction d'un composé anhydride avec un diol.

Une résine polyester adéquate peut être une  
20 résine comprenant, après polymérisation, le motif de  
formule suivante:



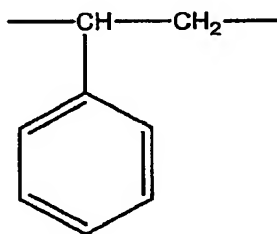
dans laquelle :

25 - M est un motif issu d'un monomère styrénique ou acrylate ;

- Y<sup>1</sup> représente un groupe de formule :



Un exemple de résine polyester particulière est celle  
5 pour laquelle M répond à la formule :



Des résines polyesters appropriées sont notamment  
10 disponibles chez Gazechim sous la dénomination  
Norsodyne, chez Dow Plastics, chez BASF.

Afin de diminuer les propriétés collantes  
de la composition de l'invention, on peut  
15 avantageusement incorporer à celle-ci au moins une  
huile, de préférence une huile non siliconée. Cette  
huile peut être une huile végétale ou une huile de  
synthèse, telle que les huiles de marque Voltalef®  
répondant à la formule générale :

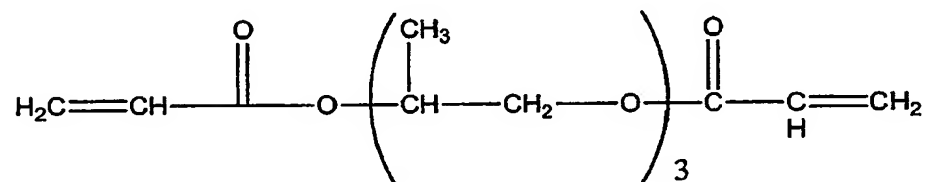


avec n étant un entier allant de 3 à 4.

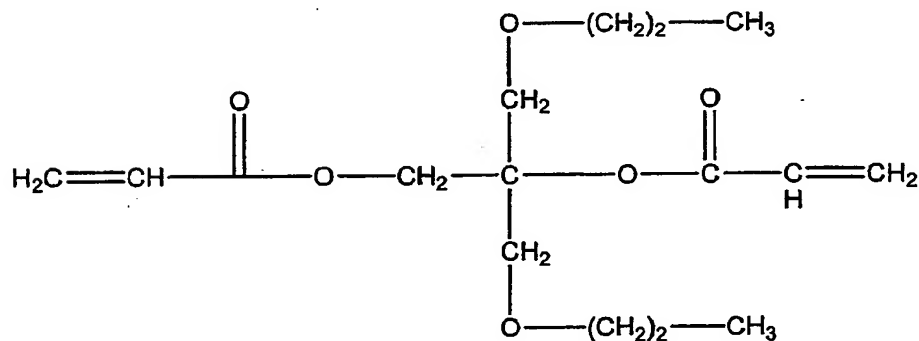
De préférence, l'huile est présente dans la  
composition à une teneur allant de 0,5 à 3% en poids  
25 par rapport au poids total de la composition.

La composition peut comprendre également un ou plusieurs solvants réactifs, c'est-à-dire des solvants aptes à solubiliser les résines tout en étant apte à réagir au cours de la photopolymérisation.

- 5 Le solvant réactif peut être choisi parmi les solvants répondant à l'une des formules suivantes :



Tripopylène glycol diacrylate (TPGDA)



2-néopentylglycol diacrylate propoxylé (PONPGDA)  
et les mélanges de ceux-ci.

- 10 La teneur en solvant réactif peut être de 40 à 80% en poids de celui des résines époxyvinylester ou uréthaneacrylate.

Les compositions de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreux domaines. Ainsi, elles peuvent être utilisées pour la réalisation de pièces moulées et de maquettes calcinables pour des nombreuses applications.

En particulier, les compositions de l'invention peuvent être utilisées dans le domaine dentaire.

Ainsi, l'invention a pour objet également l'utilisation d'une composition telle que décrite précédemment, pour la fabrication d'une préforme et/ou une maquette de prothèse dentaire, plus particulièrement d'une prothèse dentaire adjointe amovible.

On précise que, dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par préforme, un projet réalisé avec la composition de l'invention, ledit projet étant destiné à définir la structure de futures prothèses fixées ou amovibles. Par exemple, une préforme peut être un élément type d'une prothèse dentaire amovible, tels que la plaque, les crochets, les barres. Cette préforme sert de base au prothésiste dentaire, pour réaliser une maquette de la future prothèse dentaire, la maquette correspondant à l'ensemble des préformes assemblés susmentionnées. A cette maquette, le prothésiste peut adjoindre des éléments complémentaires adéquats par exemple, en cire, tels que des dents de remplacement. Une fois la maquette finalisée, celle-ci est photopolymérisée afin de conserver sa forme modelée.

Ainsi, l'invention a trait également à une préforme et/ou une maquette à base d'une composition photopolymérisable telle que décrite précédemment.

Une telle maquette peut être réalisée par  
5 un procédé comprenant les étapes suivantes :

- une étape de prise d'empreinte, effectuée en appliquant sur une partie buccale à pourvoir d'une prothèse, un matériau adéquat, de manière à obtenir une empreinte de ladite partie buccale ;
- 10 - une étape de réalisation d'un modèle en plâtre, consistant à couler du plâtre dans l'empreinte précédemment préparée ;
- une étape de modelage sur le modèle en plâtre de la maquette désirée avec la composition photopolymérisable telle que décrite précédemment ;
- 15 - une étape de photopolymérisation de ladite maquette ;
- une étape de séparation de ladite maquette ainsi photopolymérisée du modèle en plâtre.
- 20 Comme mentionné précédemment, cette maquette sert de base à la réalisation d'une prothèse dentaire.

Ainsi, l'invention a également pour objet un procédé d'élaboration d'une prothèse dentaire  
25 comprenant successivement :

- la mise en œuvre du procédé d'élaboration de la maquette décrit précédemment ;
- une étape de mise en revêtement dans un cylindre de ladite maquette, à l'issue de laquelle l'on  
30 obtient un moule en revêtement de la prothèse dentaire ;

- une étape de calcination de ladite maquette ;

- une étape de remplissage du moule en revêtement par un métal ou alliage métallique fondu,  
5 suivie d'un refroidissement, de manière à solidifier le métal ou alliage métallique ;

- une étape de destruction du moule en revêtement, de manière à libérer la prothèse dentaire.

L'étape de prise d'empreinte, étape  
10 préliminaire à la réalisation de la maquette, consiste à reproduire en négatif la partie buccale à pourvoir d'une prothèse, de façon à obtenir une empreinte de cette partie. Plus précisément, cette étape consiste, à interposer dans la cavité buccale, par exemple, un  
15 porte-empreinte, c'est-à-dire un dispositif de forme adaptée comprenant le matériau à empreinte. Ce matériau à empreinte est un matériau à prise rapide, c'est-à-dire qui a la capacité, après moulage, de durcir à température ambiante. De tels matériaux peuvent être  
20 choisis, par exemple, parmi les alginates, les hydrocolloïdes.

Cette empreinte sert de base pour la réalisation d'un modèle en plâtre, qui correspond au maître-modèle, ledit maître-modèle étant réalisé par  
25 coulée de plâtre dans l'empreinte précédemment citée.

Grâce aux propriétés inhérentes aux compositions de l'invention (à savoir malléabilité, élasticité), celles-ci peuvent être directement appliquées sur le maître-modèle afin de constituer la  
30 maquette de la prothèse dentaire. Cette étape de modelage consiste, plus précisément, à former sur le

maître-modèle les éléments précurseurs (ou préformes) de la future prothèse, à savoir par exemple la plaque base, les crochets, les éventuelles barres, qui vont constituer par exemple le futur châssis de la prothèse, 5 l'ensemble de ces préformes constituant une maquette de la future prothèse dentaire. Une fois le modelage achevé, la maquette en composition est photopolymérisée, au cours d'une étape de photopolymérisation, ladite étape pouvant se dérouler 10 au fur et à mesure de la construction des éléments constitutifs de la maquette ou à l'issue de l'élaboration de la maquette.

Plus précisément, cette étape de photopolymérisation peut s'effectuer en soumettant les 15 éléments constitués à partir des compositions de l'invention à une lumière UV, fournie par exemple par une lampe UV émettant une lumière de longueur d'onde allant de 400 à 500 nm.

Une fois la photopolymérisation achevée, 20 la maquette ainsi photopolymérisée est séparée du modèle en plâtre. Cette maquette présente la particularité de conserver, après ladite séparation, sa forme initiale (à savoir la forme établie sur le modèle en plâtre), en raison des propriétés élastiques des 25 compositions photopolymérisables de l'invention.

Cette maquette sert de base à la réalisation de la prothèse dentaire.

On précise que cette maquette peut être éventuellement finalisée par façonnage d'éléments 30 adéquats sur celle-ci en des matériaux, tels que de la

cire, lesdits éléments pouvant être par exemple, des dents de remplacement.

Le procédé de réalisation de la prothèse dentaire, selon l'invention comprend, comme mentionné précédemment, la mise en œuvre du procédé d'élaboration d'une maquette tel qu'exposé ci-dessus.

La maquette subit ensuite une étape de mise en revêtement dans un cylindre, ladite étape consistant à recouvrir de revêtement le matériau de la maquette. A l'issue de cette étape de mise en revêtement, l'on obtient un moule en revêtement de la prothèse dentaire, ce moule épousant la forme de la maquette.

On précise que, par revêtement, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un matériau de moulage réfractaire.

Le procédé comprend, après l'étape de mise en revêtement, une étape de calcination de la maquette. Plus précisément, cette étape consiste à chauffer à une température adéquate l'ensemble constitué du moule en revêtement et de la maquette à base de composition photopolymérisable de l'invention. Cette température est choisie de manière à calciner la maquette, cette température pouvant être une température de 1000°C sous air.

A l'issue de cette étape, la composition photopolymérisable de l'invention, du fait de son caractère calcinable, a disparu sans laisser de résidus et il subsiste uniquement le moule en revêtement de la prothèse dentaire.



Ce moule en revêtement est ensuite rempli d'un métal, de préférence un métal noble (tel que Ag, Pd, Pt) ou alliage métallique fondu tel qu'un alliage à base de chrome, de cobalt, de titane. Après  
5 refroidissement s'accompagnant d'une solidification dudit métal ou alliage, le moule en revêtement est détruit, par exemple, par fracture, de manière à libérer la prothèse dentaire métallique.

10 Grâce à l'utilisation des compositions photopolymérisables de l'invention, le procédé d'élaboration d'une prothèse dentaire de l'invention se révèle être plus rapide et moins coûteux que les  
15 procédés classiques, tels que celui exposé dans la partie état de la technique antérieure de la présente description.

En effet, l'utilisation des compositions selon l'invention pour réaliser une maquette de prothèse dentaire permet de s'affranchir de deux étapes  
20 classiques des procédés d'élaboration de prothèse dentaire, à savoir l'étape de prise d'empreinte en gélatine ou en silicone par contre-moulage du modèle en plâtre et l'étape de réalisation d'un modèle en revêtement, par coulée du revêtement dans l'empreinte  
25 en gélatine ou en silicone. Par conséquent, l'on assiste, grâce à l'invention, à un gain de temps considérable et également à une réduction de la consommation en revêtement.

De plus, le fait de placer uniquement la  
30 maquette à base d'une composition de l'invention dans le cylindre pour la mise en revêtement permet d'obtenir

un gain de place conséquent dans ce cylindre par rapport aux mises en revêtement réalisés classiquement à partir d'une maquette généralement en cire modelée sur un modèle en revêtement. Grâce au gain de place  
5 obtenu, il est ainsi possible, selon l'invention, d'effectuer la mise en revêtement simultanée de plusieurs maquettes dans un même cylindre.

L'invention va maintenant être décrite en  
10 référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

#### EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Les compositions présentées ci-dessous et  
15 conformes à l'invention sont des compositions présentant les critères suivants :

- un faible retrait (<1%) après photopolymérisation ;
- une contrainte à la rupture comprise  
20 entre 10 et 100 Mpa tout en possédant un allongement à la rupture d'environ 5% ;
- une viscosité importante pour faciliter la mise en œuvre, sous forme d'une pâte, pour modeler les préformes désirées ;
- 25 - une certaine mémoire de forme ou rigidité intrinsèque ;
- un pouvoir collant faible avant photopolymérisation ;
- un taux de calcination de 100% à 1000°C  
30 sous air ;
- un caractère élastique.

EXEMPLE 1.

Une composition photopolymérisable conforme  
5 à l'invention et présentant les caractéristiques  
susmentionnées comprend les éléments suivants :

- |    |                                    |      |
|----|------------------------------------|------|
|    | - Résine époxyvinylester CN104:    | 25%  |
|    | - Résine uréthane acrylate CN934 : | 10%  |
| 10 | - Polyamide 12 Orgasol :           | 9,7% |
|    | - Initiateur Irgacure :            | 0,3% |
|    | - Elastomère Escorène :            | 55%  |

EXEMPLE 2.

15

Une composition photopolymérisable conforme  
à l'invention et présentant les caractéristiques  
susmentionnées comprend les éléments suivants :

- |    |                                     |       |
|----|-------------------------------------|-------|
| 20 | - Résine époxyvinylester CN104:     | 35,9% |
|    | - Résine uréthane acrylate CN934 :  | 24,0% |
|    | - Huile Voltalef® :                 | 2,0%  |
|    | - Polyamide 12 Orgasol :            | 10,5% |
|    | - Résine polyester Norsodyne G703 : | 10,0% |
| 25 | - Photoinitiateur Irgacure 819 :    | 0,1%  |

EXEMPLE 3.

30

Une composition photopolymérisable conforme  
à l'invention comprend les constituants suivants :

- |  |                                  |       |
|--|----------------------------------|-------|
|  | - Résine époxyvinylester CN104 : | 52,5% |
|  | - Résine uréthane acrylate :     | 22,5% |

- Huile Voltalef® 1S : 10,2%
- Polyamide 6 Orgasol : 10,5%
- Cellulose Whatman : 4,0%
- Photoinitiateur Irgacure 819 : 0,3%

5

EXEMPLE 4.

Une composition photopolymérisable conforme à l'invention comprend les éléments suivants :

10

- Résine époxyvinylester CN104 : 37,0%
- Résine uréthane acrylate CN934 : 6,9%
- Huile végétale : 2,4%
- TPGDA\* : 24,7%
- Amidon soluble Prolabo : 25,2%
- Acétate de cellulose Whatman : 3,7%
- Photoinitiateur Irgacure : 0,1%

15

\*Tripropylèneglycoldiacrylate

20 EXEMPLE 5.

Une composition photopolymérisable conforme à l'invention comprend les éléments suivants :

25

- Résine époxyvinylester CN104 : 39,0%
- Résine uréthane acrylate CN934 : 6,5%
- PLASTIFORM : 27,4%
- ORGASOL 2001 UD NAT2 : 26,5%
- Photoinitiateur Irgacure : 0,6%

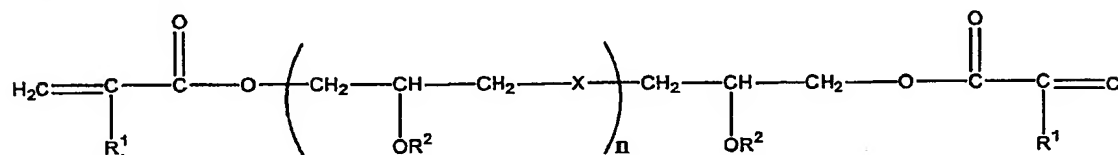
30

## REVENDICATIONS

1. Composition photopolymérisable  
comprenant :

- 5                   - au moins une résine époxyvinylester ;  
                  - au moins une résine uréthane acrylate ;  
                  - au moins une charge particulaire  
organique non siliconée présentant une taille moyenne  
de particules inférieure à 10 µm et une surface  
10 spécifique supérieure à 10 m<sup>2</sup>/g ;  
                  - au moins un photoinitiateur.

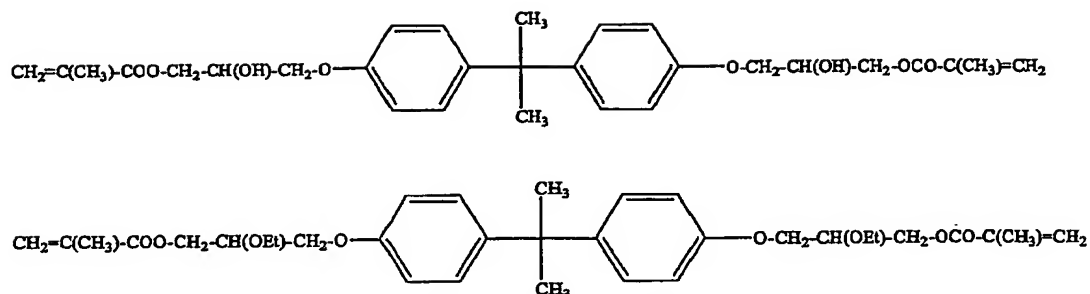
2. Composition photopolymérisable selon la  
revendication 1, dans laquelle la résine  
15 époxyvinylester répond à la formule :



dans laquelle :

- R<sup>1</sup> représentant un atome d'hydrogène ou un  
groupe méthyle ;  
20                   - R<sup>2</sup> représente un atome d'hydrogène ou un  
groupe alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone ;  
                  - X représente un motif bisphénolique A ;  
                  - n est un entier allant de 1 à 10.

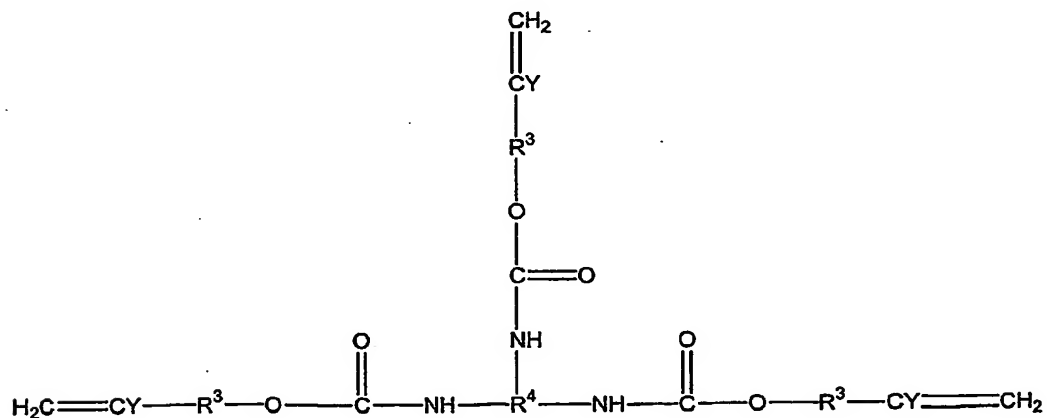
25                   3. Composition photopolymérisable selon la  
revendication 1 ou 2, dans laquelle la résine  
époxyvinylester est choisie parmi les résines de  
formules suivantes :



5 avec Et représentant un groupe éthyle.

4. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la résine époxyvinylester est présente dans la  
10 composition à une teneur allant de 18 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

5. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la résine uréthane acrylate répond à la  
15 formule générale suivante :



dans laquelle :

-  $R^3$  représente un groupe de formule  $-\text{CH}_2-$   
 $(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-$  avec  $n$  étant un entier égal à 1 ou 2 ;

5                   -  $Y$  représente H ou  $-\text{CH}_3$  ;

-  $R^4$  représente un groupe alkylène  
comportant de 1 à 10 atomes de carbone.

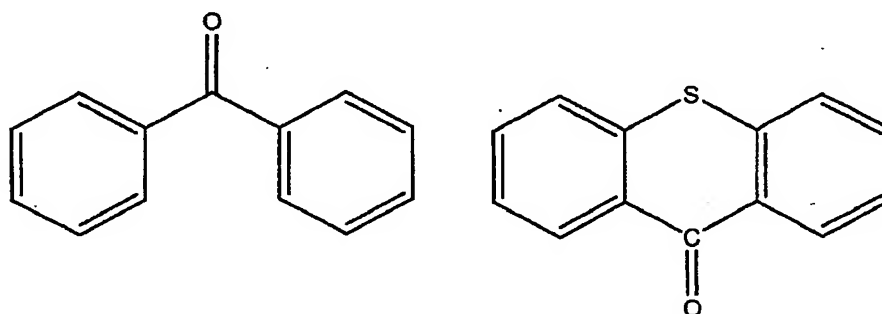
10                   6. Composition photopolymérisable selon  
l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans  
laquelle la résine uréthane acrylate est présente, dans  
la composition, à une teneur allant de 1 à 50% en poids  
par rapport au poids total de la composition.

15                   7. Composition photopolymérisable selon  
l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans  
laquelle la charge particulaire organique non siliconée  
est choisie parmi les polymères particuliers du groupe  
20 constitué par les polyamides, les polyacrylates, les  
polyoléfines éventuellement fluorés, les  
polysaccharides.

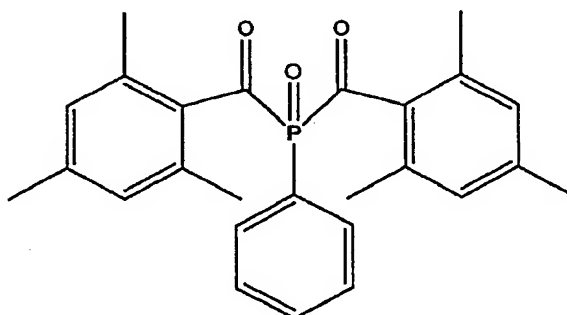
25                   8. Composition photopolymérisable selon  
l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans  
laquelle la charge particulaire organique non siliconée  
est présente dans la composition à une teneur allant de  
10 à 25% en poids par rapport au poids total de la  
composition.

9. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le photoinitiateur est choisi parmi les cétones aromatiques, les composés bis-acyl phosphine oxide.  
5

10. Composition photopolymérisable selon la revendication 9, dans laquelle le photoinitiateur correspond à des cétones aromatiques répondant aux formules suivantes :



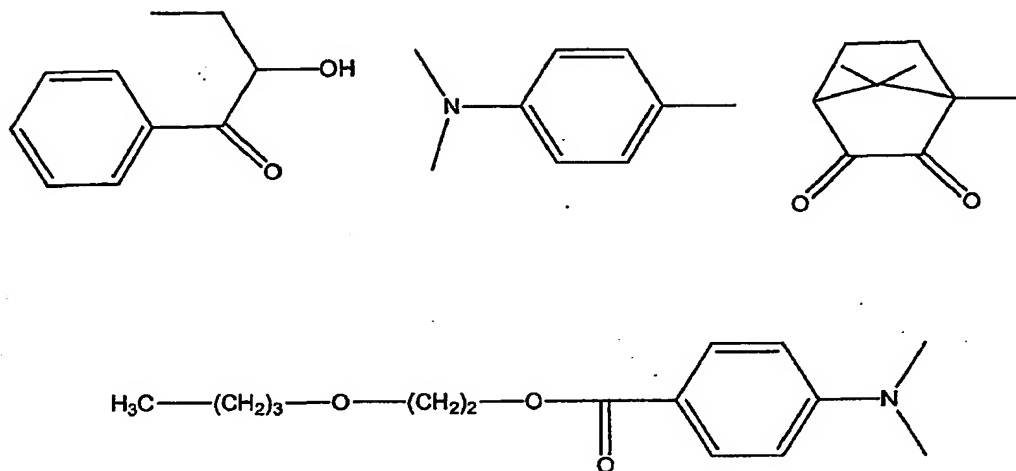
11. Composition photopolymérisable selon la revendication 9, dans laquelle le photoinitiateur correspond à un composé bis-acyl phosphine oxide de formule suivante :



12. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans  
20



laquelle le photoinitiateur répond à l'une des formules suivantes :



5

13. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle le photoinitiateur est présent dans la composition en une teneur allant de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

14. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, comprenant, en outre, au moins un composé élastomère et/ou une composition élastomérique.

15. Composition photopolymérisable selon la revendication 14, dans laquelle le composé élastomère est un composé choisi parmi les copolymères (éthylène/acétate de vinyle), les copolymères (hexafluoropropylène/fluorure de vinylidène).

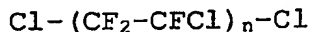
16. Composition photopolymérisable selon la revendication 14 ou 15, dans laquelle le composé élastomère et/ou la composition élastomérique est (sont) présent(s), dans la composition, à une teneur  
5 allant de 20 à 60% en poids par rapport au poids total de la composition.

17. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, comprenant,  
10 en outre, au moins une résine polyester.

18. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, comprenant, en outre, au moins une huile.  
15

19. Composition photopolymérisable selon la revendication 18, dans laquelle l'huile est une huile non siliconée.

20. Composition photopolymérisable selon la revendication 18 ou 19, dans laquelle l'huile est une huile de formule :



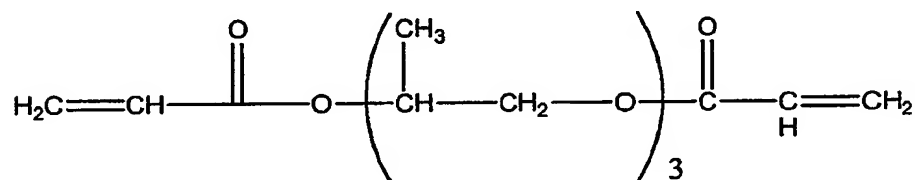
avec n étant un entier allant de 3 à 4.

25

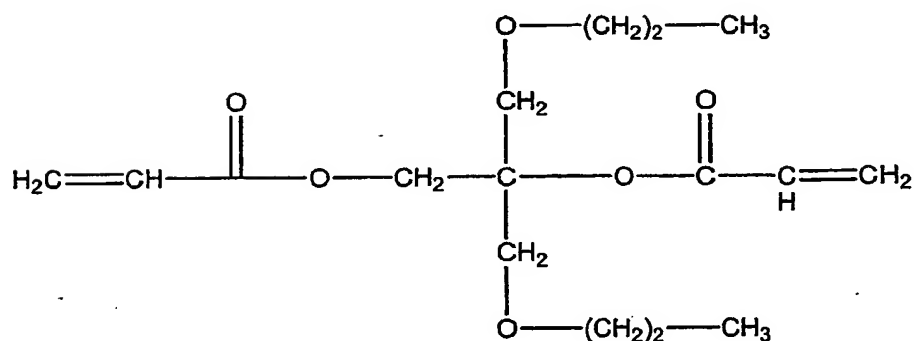
21. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans laquelle l'huile est présente, dans la composition, à une teneur allant de 0,5 à 3% en poids par rapport au  
30 poids total de la composition.

22. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, comprenant, en outre, au moins un solvant réactif.

5 23. Composition photopolymérisable selon la revendication 22, dans laquelle le solvant réactif est choisi parmi les solvants répondant à l'une des formules suivantes :



Tripropylène glycol diacrylate (TPGDA)



10 2-néopentylglycol diacrylate propoxylé (PONPGDA)  
et les mélanges de ceux-ci.

24. Utilisation d'une composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 pour la fabrication d'une préforme et/ou d'une maquette de prothèse dentaire.

5

25. Préforme de prothèse dentaire à base d'une composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 23.

10

26. Maquette de prothèse dentaire à base d'une composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 23.

15

27. Procédé de préparation d'une maquette de prothèse dentaire comprenant les étapes suivantes :

- une étape de prise d'empreinte, effectuée en appliquant sur une partie buccale à pourvoir d'une prothèse, un matériau adéquat, de manière à obtenir une empreinte de ladite partie buccale ;

20

- une étape de réalisation d'un modèle en plâtre, consistant à couler du plâtre dans l'empreinte précédemment préparée ;

25

- une étape de modelage sur le modèle en plâtre de la maquette désirée avec la composition photopolymérisable telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 23;

- une étape de photopolymérisation de ladite maquette ;

30

- une étape de séparation de ladite maquette ainsi photopolymérisée du modèle en plâtre.

28. Procédé de préparation d'une prothèse dentaire, comprenant:

- la mise en œuvre du procédé d'élaboration de la maquette selon la revendication 27 ;
- 5                   - une étape de mise en revêtement dans un cylindre de ladite maquette, à l'issue de laquelle l'on obtient un moule en revêtement de la prothèse dentaire ;
- une étape de calcination de ladite
- 10 maquette ;
- une étape de remplissage du moule en revêtement par un métal ou alliage métallique fondu, suivie d'un refroidissement, de manière à solidifier le métal ou alliage métallique ;
- 15                   - une étape de destruction du moule en revêtement, de manière à libérer la prothèse dentaire.